

## Studies on the generation of new chalcogenadications and their reactivities

著者	Naka Hiroyuki
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2216, 1999.10.31
発行年	1999
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5398">http://hdl.handle.net/2241/5398</a>

氏 名 (本 籍)	中 宏 行 (埼 玉 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2216 号
学位授与年月日	平成 11 年 10 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Studies on the Generation of New Chalcogena Dications and Their Reactivities (新規カルコゲンジカチオンの発生と反応性の研究)
主 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

複数個のカルコゲン原子を持つ有機化合物を 2 電子酸化するとカルコゲン原子間に吸引相互作用が生じて、カルコゲンジカチオンが生じる。ジカチオンの発生は化学分野に新領域を開くと共に、分子の活性化に伴う応用分野への展開が期待される。本論文はより発生の簡便な 2-メチルチオメチルフェニル骨格を持つカルコゲンジカチオンの生成と反応性についての研究を纏めたものである。

第 1 章序論は、カルコゲンジカチオンの発生方法、構造、反応性についての昨今の研究が纏められている。特に、ジカチオン自体はオニウム塩であるが、通常のおニウム塩と異なり、その反応性が極めて高く、構造と反応性についての考察が述べられている。

第 2 章では、(2-メチルチオメチルフェニル) アルキルスルホキシドを合成し、アセトニトリル中でトリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( $\text{Te}_2\text{O}$ ) との反応によりジチアジカチオンを発生させると、低温下でも脱アルキル化反応が容易に進行し、チアスルホニウム塩とアルキルカチオンが生成することを見いだしている。この反応を温度可変 NMR 法により追跡し、反応速度を測定すると共に、光学活性な 1-フェニルエチル体を用いた脱アルキル化の立体化学経路を検討した結果、反応は 1 次の速度式に従うこと、立体化学はほぼラセミ化であることから反応機構はジチアジカチオンを経る  $\text{S}_{\text{N}}1$  型アルキルカチオンの生成であるという興味ある結論を得ている。次に同族のセレンド、テルリドと  $\text{Te}_2\text{O}$  との反応によりセテナチア、テルラチアジカチオンの発生に初めて成功し、カルコゲン原子間ジカチオンの安定性は  $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$  の順であることを明らかにしている。この化合物群の反応によりアルキルカチオンが極めて簡便に発生できることを初めて明らかにしている。

第 3 章では、2-ヒドロキシメチルフェニルアルキルスルホキシドの Pummerer 型置換反応におけるヒドロキシメチル基 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) の隣接基関与についての研究結果が述べられている。上記の化合物をトルエンスルホン酸 ( $\text{TsOH}$ ) と反応させ、アルデヒドを高収率で得た。2-位の置換基が無いと反応はまったく進行しないこと、 $\text{TsOH}$  の代わりに  $\text{Te}_2\text{O}$  との反応ではオキシスルホニウム塩の単離に成功していることより、この反応ではオキサチアジカチオンを経る反応で進行することを明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章での硫黄化合物の代わりにセレン化合物を用いて 2-位の  $\text{CH}_2\text{OH}$  基の隣接基効果を検討している。 $\text{t-BuOCl}$  を用いた反応では、アルキルクロリドが得られることを見いだし、中間体として、ヒドロオキシセレニウム塩の単離に成功した。この反応の機構はセレンドが酸化される時に、2-位の  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基がセレン

上を攻撃して、セレンランを中間体が生成し、脱アルキル化が進行することを明らかにしている。

第5章では、10-メルカプトイソボルネオールとジブロモアルカン類の反応を行った所、予想される環状化合物は全く得られずに、S-ビニルやS-アリル体が得られることを見だし、一旦S-上での置換が起こった後に、遠隔位の水酸基が塩基として働き分子内での脱離反応のみが進行することを明らかにしている。この反応でも硫黄原子上への水酸基の隣接基効果が働いていると考えられている。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、フェニル基の2-位にメチルチオメチル基、ヒドロオキシメチル基を有するスルフィド、セレニド、テルリドを用いた簡便なカルコゲンジカチオン類の発声法を見だし、その単離や各種スペクトルによる確認を行い、その脱アルキル化が $S_N1$ 型の機構で進むことを実験的に明らかにしたこと、カルコゲン原子の組み合わせを変えその安定性を調べ、 $Te > Se > S$ になることを実験的、理論的に解明したこと、酸素原子も硫黄やセレン上のカチオンを安定化する効果が大きいことを明らかにした点は有機ヘテロ原子化学の研究に寄与するところが大きく、成果は学会において高く評価されている。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。